

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-181415

(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

H05K 1/11

H05K 3/28

H05K 3/38

(21)Application number : 08-262810

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1996

(72)Inventor : ASAI MOTOO
KAWAMURA YOICHIRO

(30)Priority

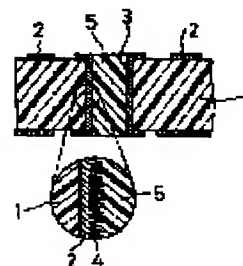
Priority number : 07273928 Priority date : 23.10.1995 Priority country : JP

(54) PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion between the inner wall of a through-hole and a filler and to prevent development of crack and permeation of a plating solution, by closing a through-hole having an uneven layer formed on the surface of a conductor on the inner wall thereof to a sealed state by a filler.

SOLUTION: A penetration hole for forming a through-hole is formed in a copper-clad multilayer board by drilling. Then, the board 1 is activated, and electroless copper plating and electrolytic copper plating are performed, thus forming a through-hole 3. Then, the board 1 in which the through-hole 3 is formed is acid-degreased, soft-etched, and treated with a catalytic solution. After the board 1 is activated, plating is performed using an electroless plating bath under predetermined conditions, thus forming an uneven layer (rough layer) 4 on the inner wall of the copper pattern and the through-hole 3. In the through-hole 3 thus treated, a filler 5 made of epoxy resin and an inorganic filler or organic filler is filled and hardened by heating.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 08.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3172456

[Date of registration] 23.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-007014

[Date of requesting appeal against examiner's] 11.05.2000

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the printed wired board which has a through hole and comes it into a seal condition to change blockade processing of the inside of this through hole with a filler -- setting -- the conductor of this through hole wall -- the printed wired board characterized by forming the concave convex layer in a front face.

[Claim 2] Said concave convex layer is a printed wired board according to claim 1 which is the needlelike alloy layer which consists of copper-nickel-Lynn.

[Claim 3] Said concave convex layer is a printed wired board according to claim 1 which is a copper oxide layer.

[Claim 4] Said filler is a printed wired board according to claim 1 which is any one chosen from an epoxy resin, the mixture of an organic filler and an epoxy resin, the mixture of an inorganic filler, and the mixture of an epoxy resin and an inorganic fiber.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Especially this invention is a proposal about the printed wired board which comes it into a seal condition to change blockade processing of the inside of a through hole with a filler about a printed wired board.

[0002]

[Description of the Prior Art] front flesh-side both sides of the former and a substrate -- a conductor -- the printed wired board in which the circuit was formed -- setting -- the conductor of a substrate table flesh side -- circuits were electrically connected through the through hole which penetrates the substrate. since [therefore,] the printed wired board of such a configuration is exposed to a surface and a through hole exists -- a conductor -- the effective area of circuit formation became small and there was a fault of making difficult miniaturization of a printed wired board and densification of mounting.

[0003] Since this fault is canceled and the degree of freedom of a circuit design is increased, recently The through hole for connecting a front flesh side to core material electrically is formed. To surface material A blind-via hole (hole which has not penetrated the substrate which connects a surface layer and other layers), and by forming very a DOBAIA hole (hole which has not penetrated the substrate which connects between inner layers) The printed wired board of the IVH (interstitial BAIA hole) structure where a through tube is not prepared in a substrate is proposed.

[0004] However, when the inside of the through hole of core material was kept non-filling, in forming a surface, there was an inflow of insulating resin etc., and multilayering was difficult. Moreover, there were many troubles, such as causing the corrosion of a conductor etc., by the inflow of plating liquid, plating pretreatment liquid, etc.

[0005] On the other hand, the printed wired board which filled up with or covered resin etc. in the through hole is indicated by JP,5-32919,B, JP,2-121386,A, JP,5-226814,A, JP,6-125164,A, and JP,6-51010,Y.

[0006] However, also in the above-mentioned conventional technique which fills up with or covers the inside of a through hole with resin etc., it had left the trouble that plating processing liquid and other processing liquid sank in in a through hole, from the clearance according to hardening contraction of resin in that a crack occurs to restoration resin, or a conductor and layer insulation resin **** by reliability trials, such as a spalling test (low-temperature elevated-temperature cycle trial).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention proposes the configuration for solving the characteristic above-mentioned trouble in this invention field which happens impossibly, when filled up with a filler in a through hole, and that main purpose is in proposing the configuration of the printed wired board excellent in the adhesion of a through hole wall and a filler. Moreover, other purposes of this invention are to offer the printed wired board excellent in the dependability which can inhibit the penetration of generating of a crack, plating processing liquid, etc.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Artificers came to complete invention which considers the contents shown below as a summary configuration, as a result of inquiring wholeheartedly towards the above-mentioned purpose implementation. namely, the printed wired board which this invention has a through hole and comes it into a seal condition to change blockade processing of the inside of this through hole with a filler -- setting -- the conductor of this through hole wall -- it is the printed wired board characterized by forming the concave convex layer in a front face. In addition, in this invention, as for said concave convex layer, it is desirable that it is the needlelike alloy layer which consists of copper-nickel-Lynn, or that it is a

copper oxide layer (melanism layer), and, as for said filler, it is desirable that it is any one chosen from an epoxy resin, the mixture of an organic filler and an epoxy resin, the mixture of an inorganic filler, and the mixture of an epoxy resin and an inorganic fiber.

[0009]

[Embodiment of the Invention] the description of the printed wired board concerning this invention -- the conductor of a through hole wall -- it is in the point that the concave convex layer is formed in the front face. Thereby, the adhesion of the conductor of a through hole wall and a filler improves. Consequently, expansion by reliability trials, such as **, cold energy cycle ($-65^{\circ}\text{C} \leq \leq 125^{\circ}\text{C}$ **) and a solder heat test (immersion test in 230°C **), and generating of the crack by contraction can be inhibited.

**. At the time of hardening contraction of resin, since a clearance does not occur in the interface of the conductor of a through hole wall, and a filler, the penetration of plating processing liquid etc. can be inhibited.

[0010] in addition, the above-mentioned concave convex layer -- conductors other than a through hole wall -- since it is formed also in a front face, when preparing an insulating layer and multilayering, or in forming a solder resist and supplying solder, the adhesion of a lower layer conductor, and an insulating layer and a solder resist also improves.

[0011] the printed wired board concerning such invention -- setting -- the conductor of a through hole wall -- the needlelike alloy layer obtained by non-electrolytic copper-nickel-Lynn plating etc. as a concave convex layer formed in the front face, and the melanism acquired by copper oxidation treatment -- the melanism acquired by oxidation treatment and reduction processing of a layer and copper -- there is a physical roughening layer obtained by physical means, such as a reduction zone, the Brown reduction zone, sandblasting and shot blasting, buffing, and wrapping. Especially, the needlelike alloy layer obtained by non-electrolytic copper-nickel-Lynn plating etc. is desirable. It is because such an alloy layer is needlelike, so it excels in adhesion with a filler, and there is tough nature, and it is hard, it is moreover hard to be divided and it excels also in a thermo-cycle property. Here, as for the copper which constitutes a copper-nickel-Lynn alloy layer, nickel, and the content of Lynn, it is desirable respectively that it is about 0.5-2wt% 90 - 96%, and 1 to 5%. This reason is that a deposit coat becomes needlelike structure at above-mentioned within the limits, and it excels in an anchor effect.

[0012] The presentation of the nonelectrolytic plating bath for forming such a needlelike alloy layer is copper-sulfate:1-40g/l. and a nickel sulfate. : 6.0 [0.1 -] g / liter, citric-acid:10-20g/l., 100 [hypophosphite:10 -] g / liter, a way acid: It is desirable to consider as 10-20g /and surfactant:0.01-10g/l. l. In order to make especially an alloy layer needlelike, existence of a surfactant is required and the above-mentioned range must be filled. It is because the plating coat which constitutes the concave convex layer which deposits will not become precise but a thermo-cycle property will fall remarkably, if it deviates from the above-mentioned range. Moreover, the conditions of nonelectrolytic plating are 60-80 degrees C and pH about the temperature of a plating bath. It is desirable to set about 8.5 to ten strong base and a bath ratio to 0.01 - 1.0 dm² / l, to make a deposit rate and to make plating time amount into 5 - 20 minutes for 1-3 micrometers / 10 minutes.

[0013] thus, the needlelike alloy layer formed -- thickness of a concave convex layer 0.5-7.0 μm -- desirable -- 1.0-5.0 μm -- more -- desirable -- 1.5-3.0 μm Considering as the copper-nickel-Lynn alloy layer of μm is desirable. For this reason, the thickness of a concave convex layer is 7.0. If it becomes thicker than μm , there is not only a possibility that it may originate in protraction of plating time amount, and a manufacturing cost and ingredient cost may increase, but the needlelike coat itself will become weak and it will become easy to produce a clearance between fillers. On the other hand It is because an anchor effect will become inadequate and it will become easy to produce a clearance between fillers, if it becomes thinner than 0.5 micrometers. in addition, the thickness of a concave convex layer (copper-nickel-Lynn alloy layer) here -- the smooth conductor of a through hole wall -- the distance from a front face to the crowning of a needlelike alloy is said.

[0014] When the concave convex layers formed in the through hole wall in this invention are needlelike alloy layers, such as non-electrolytic copper-nickel-Lynn, as for that concave convex layer, to be protected by the tin layer is desirable. The reason is to be easy to dissolve said alloy plating in an acid or an oxidizer, to prevent the dissolution, and to maintain a concave convex layer. And even if a tin layer prevents oxidation of a concave convex layer, can improve the wettability of a concave convex layer and restoration resin, can prevent that an opening occurs between a concave convex layer and restoration resin, and can raise adhesion, as a result it presents a thermo cycle etc. with it, it becomes possible [inhibiting generating of a crack etc.]. In addition, tin does not have discoloration with an acid or an oxidizer, maintains gloss continuously, and it is industrially cheap and it is [toxicity is few metals and /

moreover it is the metal which deposits by the substitution reaction with copper, and] suitable at the point that it can cover without destroying the needlelike alloy of a copper-nickel-Lynn layer. Moreover, since tin deposits by the substitution reaction with copper, once it permutes by surface copper, it will end and the substitution reaction of a there will form a layer which covers the needlelike alloy of the above-mentioned concave convex layer with a very thin coat. So, the configuration where it sharpened is maintained as it is, and the above-mentioned concave convex layer and the tinning film excel [alloy / of the above-mentioned concave convex layer / needlelike] also in adhesion.

[0015] In this invention, it is desirable for an epoxy resin, polyimide resin, polyether sulphone, etc. to be mentioned, and to use an epoxy resin especially as matrix resin which constitutes a filler. Moreover, as for the above-mentioned filler, it is desirable to mix distributed material in the above-mentioned matrix resin for an improvement of a thermo-cycle property, and inorganic fillers, such as inorganic fillers, such as organic fillers, such as an epoxy resin and polyimide resin, a silica, and an alumina, glass fiber, and a zirconia, can be used as this distributed material.

[0016] Here, the above-mentioned distributed material is the mean particle diameter. It is desirable to be referred to as 0.1-10 micrometers. The above-mentioned mean particle diameter this reason It is because there is a possibility of the relaxation effect by the expansion at the time of hardening and the distributed material of contraction being hard to be obtained if smaller than 0.1 micrometers, distributed material becoming larger than the needlelike configuration of said needlelike alloy layer on the other hand if mean particle diameter is larger than 10 micrometers, and checking the flatness to the needlelike alloy layer of a filler. Especially, when using as an insulating layer further formed in a substrate table flesh side while using a filler as a packing material in a through hole, and forming a conductor on this insulating layer, or when using only as a packing material in a through hole and forming a conductor on that filler, the size range of the above-mentioned distributed material is effective. That is, in order to improve the adhesion of said filler and conductor, a concave convex (roughening side) is formed in the filler front face by using an oxidizer etc. and carrying out dissolution removal of the distributed material on the front face of a filler. In order for a concavo-convex configuration and roughness to acquire sufficient anchor effect depending on the magnitude of distributed material, the roughness of 1-20 micrometers is required for this roughening side. However, the particle size of distributed material If smaller than 0.1 micrometers, roughness will become smaller than 1 micrometer, and if the particle size of distributed material is larger than 10 micrometers, roughness will become larger than 20 micrometers. So, particle size of distributed material Especially the thing set to 0.1-10 micrometers is effective in the configuration of the above-mentioned filler.

[0017] in addition, the filler as used in the field of an organic filler or an inorganic filler -- the aspect ratio of the longest length / the shortest length -- 1-1.2 it is -- distributed material is said. Moreover, for the fiber as used in the field of an inorganic fiber, the aspect ratio of the longest length / the shortest length is 1.2. Large distributed material is said.

[0018]

[Example]

(Example 1)

(1) The through tube for through hole formation was formed in glass epoxy copper clad laminate (FR-4) by drilled hole dawn processing. Subsequently, the substrate 1 was activated, non-electrolytic copper plating and electrolytic copper plating were performed, and the through hole 3 was formed.

(2) Next, the above (1) Acid cleaning of the substrate 1 in which the through hole 3 was formed is carried out, and software etching is carried out, and it galvanizes in the nonelectrolytic plating bath of the presentation shown in the following table after being activated by processing with the catalyst solution which consists of a palladium chloride and an organic acid, and giving Pd catalyst, and is the thickness of a Cu-nickel-P alloy to a copper pattern and through hole 3 wall. The 2.5 - micrometer concave convex layer (roughening layer) 4 was formed.

[0019]

無電解めっき浴 (Cu-Ni-P)	
硫酸銅	: 0.050mol / l
硫酸ニッケル	: 0.0039mol / l
クエン酸	: 0.078mol / l
次亜リン酸ナトリウム	: 0.33mol / l
ホウ酸	: 0.50mol / l
界面活性剤	: 0.1g / l
pH	: 9.0

[0020] The Ebara YUJI light incorporated company make and a trade name "an INTAPURETO process" were used for the plating bath for forming said roughening layer 4 of a Cu-nickel-P alloy by this example especially. The processing condition was made into 70 degrees C and 10 minutes.

(3) Next, the above It is immersed in the non-electrolyzed tinning bath which consists of hoe ****-ized tin-thiourea liquid (or tin chloride-thiourea liquid) further after rinsing the substrate which finished processing (2) (and accepting the need desiccation) for 1 minute at 50 degrees C, and is thickness to roughening layer 4 front face of a Cu-nickel-P alloy. Permutation formation of the 0.3-micrometer tinning layer was carried out. In addition, since this non-electrolyzed tinning is a substitution reaction, once the front face of Cu-nickel-P is permuted by tinning, a plating reaction does not advance any more but it can form a very thin tinning layer. And since it is a substitution reaction, it excels also in the adhesion of a Cu-nickel-P layer and a tinning layer.

[0021]

置換めっき (スズ)	
ホウふっ化スズ	: 0.1 mol / l
チオ尿素	: 1.0 mol / l
温度	: 50℃
pH	: 1.2

(4) And it was filled up with the filler 5 in the through hole 3 which performed processing which was mentioned above. In addition, it is as the presentation of a filler 5 being shown below, and restoration was performed according to the squeegee printing approach.

- E807 (product made from oil-ized shell) : 60 The weight section and HN-2200 (Hitachi Chemical make) : 40 The weight section and 2E4 MZ-CN (Shikoku formation make, a curing agent) : 0.5wt% and SiO₂ powder (made in Tatsumori) : After being filled up with the 150wt% (5) filler 5, it carried out at 120 degree C by 100 degree C, and hardening processing was carried out [80 degrees C] on the conditions of 3 hours by 150 degrees C for 1 hour for 1 hour for 1 hour (refer to drawing 1).

[0022] (Example 2)

(1) since the substrate 1 in which the through hole 3 was formed is degreased and rinsed like an example 1 and acid treatment is carried out -- melanism -- a bath -- for 6 minutes -- being immersed -- melanism -- it processed. in addition, melanism -- the mixed liquor of NaOH (10 g/l), NaClO₂ (40 g/l), and Na₃PO₄ (6 g/l) was used for the bath.

(2) Next, the above The substrate 1 which processed (1) was rinsed, it was immersed in the reduction bath for 1 minute, and reduction processing was performed. In addition, a reduction bath is NaOH (10 g/l) and NaBH₄. Mixed liquor was used.

(3) Roughness by repeating further rinsing of the substrate 1 which finished carrying out processing of the above (1) and (2) The split face (concave convex layer) 4 in the range which is 1.5 micrometers - 3 micrometers was formed in through hole 3 wall.

(4) And it was filled up with the filler 5 in the through hole 3 which performed processing which was mentioned above. In addition, it is as the presentation of a filler 5 being shown below, and restoration was performed using the roll coater.

– A-BPE -4 (product made from new Nakamura chemistry) : 80 weight sections and E807 (product made from oil-ized shell) : 20 weight section and 2P4MHZ (Shikoku formation make, a curing agent) :5 weight section and DETX (the Nippon Kayaku make, curing agent) : 5 weight sections and I-907 (the Ciba-Geigy make, curing agent) — :5 weight section and SiO₂ powder (product made from non-Futami abrasive material industry) 100wt%, and S-65 (the Sannopuko make —) : Defoaming agent : It performed by 100 **, and after being filled up with the 0.5wt% (5) filler 5, it exposed by ultraviolet-rays 1000 mj/cm², and grinding of the part projected from the substrate front face was carried out by buffing, and heat curing of 5 hours was further performed by 150 ** for 1 hour.

[0023] (Example 3)

(1) Formation of a through hole 3 and formation of the concave convex layer (roughening side) 4 were performed like the example 1. Thickness of the concave convex layer 4 at this time It was 1.0 micrometers.

(2) Next, it was filled up with the filler 5 in the through hole 3. In addition, the presentation of a filler 5 is as being shown below.

– 828A (product made from oil-ized shell) : The 100 weight sections and benzophenone (the product made from the Kanto chemistry, initiator) : Five weight sections and Michler's ketone (the product made from the Kanto chemistry, initiator) : 0.5 weight section and glass fiber : 100wt% and F-45 (Sannopuko make; defoaming agent) : After being filled up with 1 weight section (3) filler 5, temporary exposure was carried out by ultraviolet-rays 1000 mj/cm², grinding of the part projected from the substrate front face was carried out by buffing, and actual hardening was further exposed and carried out by ultraviolet-rays 6000 mj/cm².

[0024] (Example 1 of a comparison) It was filled up with the filler 5 of an example 1 and this presentation in this through hole 3, without having formed the through hole 3 like the example 1, and forming the concave convex layer (roughening side) 4 (refer to drawing 2).

[0025] (Example 2 of a comparison) Formation of a through hole 3 and formation of the concave convex layer (roughening side) 4 were performed like the example 1. Thickness of the concave convex layer 4 at this time It was 0.2 micrometers. And it was filled up with the filler 5 of an example 1 and this presentation in the through hole 3.

[0026] (Example 3 of a comparison) Formation of a through hole 3 and formation of the concave convex layer (roughening side) 4 were performed like the example 1. The thickness of the concave convex layer 4 at this time was 10 micrometers. And it was filled up with the filler 5 of an example 1 and this presentation in the through hole 3.

[0027] Thus, the existence (conductor plating corrosion or clearance generating of plating / filler interface) of the liquid penetration by the cross-section observation in a cold energy cycle property (the number of crack initiation cycles in the cold energy impact test of -65 degree-C=>125 ** shows) and a through hole was investigated about the substrate filled up with the filler in the obtained through hole.

[0028] The result is shown in Table 1. According to the configuration of the through hole concerning this invention, the adhesion of the conductor of a through hole wall and a filler improves so that clearly from the result shown in this table. So, it excels in a cold energy cycle property, and the expansion at the time of hardening and generating of the crack by contraction can be inhibited. And since a clearance did not occur in the interface of the conductor of a through hole wall, and a filler at the time of hardening contraction, it checked that the penetration of plating processing liquid etc. could be inhibited.

[0029]

		凹凸層の種類と 厚さ又は粗度	* 2 冷熱衝撃試験	* 3 液しみ込み
実 施 例	1	Cu-Ni-P (1 μ m)	1000cyc 以上	なし
	2	CuO (2 μ m ^{*1})	1000cyc 以上	なし
	3	Cu-Ni-P (1 μ m)	1000cyc 以上	なし
比 較 例	1	—	500cyc	有り
	2	Cu-Ni-P (0.2 μ m)	700cyc	有り
	3	Cu-Ni-P (10 μ m)	800cyc	なし

[Table 1]

* 1; roughness is shown.

* The number of crack initiation cycles in the cold energy impact test of 2;-65-degree-C=>125 ** *3; existence of the liquid penetration by the cross-section observation in a through hole (conductor plating corrosion or clearance generating of plating / filler interface)

[0030]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, it excels in the adhesion of a through hole wall and a filler, and the printed wired board excellent in the dependability which can inhibit the penetration of generating of a crack, plating processing liquid, etc. can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the fragmentary sectional view showing the configuration of the through hole in the printed wired board of this invention.

[Drawing 2] It is the fragmentary sectional view showing the configuration of the through hole in the conventional printed wired board.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Conductor

3 Through Hole

4 Concave Convex Layer (Roughening Layer)

5 Filler

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

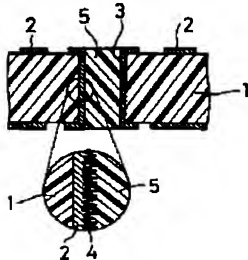
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

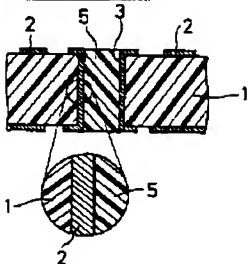
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 2nd partition of the 7th section
 [Publication date] September 17, Heisei 11 (1999)

[Publication No.] Publication number 9-181415
 [Date of Publication] July 11, Heisei 9 (1997)
 [Annual volume number] Open patent official report 9-1815
 [Application number] Japanese Patent Application No. 8-262810
 [International Patent Classification (6th Edition)]

H05K 1/11
 3/28
 3/38

[FI]

H05K 1/11 H
 3/28 B
 3/38 C

[Procedure revision]
 [Filing Date] October 8, Heisei 10
 [Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] Claim
 [Method of Amendment] Modification
 [Proposed Amendment]
 [Claim(s)]
 [Claim 1] the printed wired board which has a through hole and comes it into a seal condition to change blockade processing of the inside of this through hole with a filler — setting — the conductor of this through hole wall — the printed wired board characterized by forming the concave convex layer in a front face.
 [Claim 2] Said concave convex layer is a printed wired board according to claim 1 which is the needlelike alloy layer which consists of copper-nickel-Lynn.
 [Claim 3] Said concave convex layer is a printed wired board according to claim 1 which is a copper oxide layer.
 [Claim 4] Said filler is a printed wired board according to claim 1 which is any one chosen from an epoxy resin, the mixture of an organic filler and an epoxy resin, the mixture of an inorganic filler, and the mixture of an epoxy resin and an inorganic fiber.
 [Claim 5] The printed wired board according to claim 1 which prepares an insulating layer on said through hole, and comes to multilayer a conductor.
 [Procedure amendment 2]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] 0010
 [Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0010] in addition, the above-mentioned concave convex layer -- conductors other than a through hole wall -- since it is formed also in a front face, when preparing an insulating layer and multilayering a conductor, or in forming a solder resist and supplying solder, the adhesion of a lower layer conductor, and an insulating layer and a solder resist also improves.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-181415

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/11		7511-4E	H 0 5 K 1/11	H
3/28			3/28	B
3/38		7511-4E	3/38	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

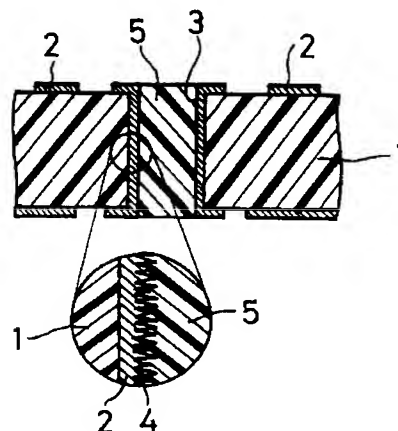
(21) 出願番号	特願平8-262810	(71) 出願人	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22) 出願日	平成8年(1996)10月3日	(72) 発明者	浅井 元雄 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社大垣北工場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-273928	(72) 発明者	川村 洋一郎 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社大垣北工場内
(32) 優先日	平7(1995)10月23日	(74) 代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 スルーホール内壁と充填材との密着性に優れたプリント配線板の構成を提案すること。

【解決手段】 スルーホール3を有し、該スルーホール3内を充填材5によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール3内壁の導体表面に凹凸層4が形成されていることを特徴とするプリント配線板である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルーホールを有し、該スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 2】 前記凹凸層は銅-ニッケルーリンからなる針状合金層である、請求項 1 に記載のプリント配線板。

【請求項 3】 前記凹凸層は酸化銅層である、請求項 1 に記載のプリント配線板。

【請求項 4】 前記充填材は、エポキシ樹脂と有機フィラーの混合物、エポキシ樹脂と無機フィラーの混合物、およびエポキシ樹脂と無機ファイバーの混合物のなかから選ばれるいずれか 1 つである、請求項 1 に記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明はプリント配線板に関し、特に、スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板についての提案である。

【0002】

【従来の技術】 従来、基板の表裏両面に導体回路を形成したプリント配線板において、基板表裏の導体回路どうしは、その基板を貫通するスルーホールを介して電氣的に接続されていた。そのため、このような構成のプリント配線板は、表層にスルーホールが露出して存在するために、導体回路形成の有効面積が小さくなり、プリント配線板の小型化や実装の高密度化を難しくするという欠点があった。

【0003】 かかる欠点を解消して回路設計の自由度を増大するために、最近では、コア材には表裏を電氣的に接続するためのスルーホールを形成し、表層材には、ブラインドバイアホール（表面層と他の層を接続する基板を貫通していない穴）やベリッドバイアホール（内層間を接続する基板を貫通していない穴）を形成することにより、基板に貫通孔を設けない I V H（インターステシヤルバイアホール）構造のプリント配線板が提案されている。

【0004】 しかしながら、コア材のスルーホール内を未充填のままにすると、表層を形成するに当たって絶縁樹脂等の流入があり、多層化が困難であった。また、めっき液やめっき前処理液等の流入により、導体の腐食等を招くなど多くの問題点があった。

【0005】 これに対し、特公平 5-32919 号公報や特開平 2-121386 号公報、特開平 5-226814 号公報、特開平 6-125164 号公報、実公平 6-51010 号公報等には、スルーホール内に樹脂等を充填または被覆したプリント配線板が開示されている。

【0006】 しかしながら、スルーホール内を樹脂等で

充填または被覆する上記従来技術においても、熱衝撃試験（低温高温サイクル試験）等の信頼性試験で、充填樹脂や導体、層間絶縁樹脂にクラックが発生したり、樹脂の硬化収縮による隙間からめっき処理液や他の処理液がスルーホール内にしみ込むといった問題点を残していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、スルーホール内に充填材を充填するときに不可避に起こる本発明分野において特有の上記問題点を解決するための構成を提案するものであり、その主たる目的は、スルーホール内壁と充填材との密着性に優れたプリント配線板の構成を提案することにある。また、この発明の他の目的は、クラックの発生やめっき処理液等のしみ込みを抑止できる信頼性に優れたプリント配線板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、上記の目的の実現に向け鋭意研究を行った結果、以下に示す内容を要旨構成とする発明を完成するに至った。すなわち、この発明は、スルーホールを有し、該スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されていることを特徴とするプリント配線板である。なお、この発明において、前記凹凸層は、銅-ニッケルーリンからなる針状合金層であること、あるいは酸化銅層（黒化層）であることが望ましく、前記充填材は、エポキシ樹脂と有機フィラーの混合物、エポキシ樹脂と無機フィラーの混合物、およびエポキシ樹脂と無機ファイバーの混合物のなかから選ばれるいずれか 1 つであることが望ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】 この発明にかかるプリント配線板の特徴は、スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されている点にある。これにより、スルーホール内壁の導体と充填材との密着性が向上する。その結果、

①. 冷熱サイクル（-65℃⇔125℃）やはんだ耐熱試験（230℃での浸漬試験）等の信頼性試験での膨張、収縮によるクラックの発生を抑止することができる。

②. 樹脂の硬化収縮時には、スルーホール内壁の導体と充填材との界面に隙間が発生しないので、めっき処理液等のしみ込みを抑止することができる。

【0010】 なお、上記凹凸層は、スルーホール内壁以外の導体表面にも形成されるので、絶縁層を設けて多層化する場合や、ソルダーレジストを形成してはんだを供給する場合には、下層の導体と絶縁層やソルダーレジストとの密着性も向上する。

【0011】 このような発明にかかるプリント配線板において、スルーホール内壁の導体表面に形成した凹凸層としては、無電解銅-ニッケルーリンめっき等によって

得られる針状合金層や、銅の酸化処理によって得られる黒化層、銅の酸化処理および還元処理によって得られる黒化還元層、ブラウン還元層、サンドブラストやショットブラスト、バフ研磨、ラッピング等の物理的手法によって得られる物理的粗化層などがある。なかでも、無電解銅-ニッケル-リンめっき等によって得られる針状合金層が望ましい。なぜなら、このような合金層は、針状であるために充填材との密着性に優れ、しかも、強靱性があり硬くて割れにくく、ヒートサイクル特性にも優れるからである。ここで、銅-ニッケル-リン合金層を構成する銅、ニッケルおよびリンの含有量は、それぞれ、90~96%、1~5%、0.5~2wt%程度であることが望ましい。この理由は、上記範囲内において、析出被膜が針状構造になり、アンカー効果に優れるからである。

【0012】このような針状合金層を形成するための無電解めっき浴の組成は、硫酸銅：1~40g/リットル、硫酸ニッケル：0.1~6.0g/リットル、クエン酸：10~20g/リットル、次亜リン酸塩：10~100g/リットル、ほう酸：10~20g/リットル、界面活性剤：0.01~10g/リットルとすることが望ましい。特に合金層を針状とするためには、界面活性剤の存在が必要であり、かつ上記範囲を満たさなければならない。上記範囲を逸脱すると、析出する凹凸層を構成するめっき被膜が緻密にならず、ヒートサイクル特性が著しく低下してしまうからである。また、無電解めっきの条件は、めっき浴の温度を60~80℃、pHを8.5~10程度の強塩基、浴比を0.01~1.0dm²/lとし、析出速度を1~3μm/10分、めっき時間を5~20分とすることが望ましい。

【0013】このようにして形成される針状合金層は、凹凸層の厚さを0.5~7.0μm、好ましくは1.0~5.0μm、より好ましくは1.5~3.0μmの銅-ニッケル-リン合金層とすることが望ましい。この理由は、凹凸層の厚みが7.0μmよりも厚くなると、めっき時間の長期化に起因して製造コストや材料コストが嵩むおそれがあるばかりでなく、針状皮膜自体が脆くなって充填材との間に隙間が生じやすくなる。一方0.5μmよりも薄くなると、アンカー効果が不充分となって充填材との間に隙間が生じやすくなるからである。なお、ここでいう凹凸層（銅-ニッケル-リン合金層）の厚さとは、スルーホール内壁の平滑な導体表面から針状合金の頂部までの距離をいう。

【0014】この発明では、スルーホール内壁に形成した凹凸層が無電解銅-ニッケル-リン等の針状合金層である場合には、その凹凸層は、スズ層によって保護されていることが望ましい。その理由は、前記合金めっきが酸や酸化剤に溶解しやすく、その溶解を防止して凹凸層を維持するためである。しかも、スズ層は、凹凸層の酸化を防止して凹凸層と充填樹脂との濡れ性を改善でき、凹凸層と充填樹脂との間に空隙が発生するのを防止して密着性を向上させることができ、ひいては、ヒートサイ

クルなどに供してもクラック等の発生を抑止することが可能となる。なお、スズは、工業的に安価で毒性が少ない金属で、酸や酸化剤での変色がなく、光沢を維持し続けうるものであり、しかも、銅との置換反応によって析出する金属であり、銅-ニッケル-リン層の針状合金を破壊することなく被覆できるという点で好適である。また、スズは、銅との置換反応によって析出するために、表層の銅と一旦置換されると、そこでの置換反応は終了し、非常に薄い被膜で上記凹凸層の針状合金を覆うような層を形成する。それ故に、上記凹凸層の針状合金はその尖った形状がそのまま維持され、上記凹凸層とスズめっき膜とは密着性にも優れる。

【0015】この発明において、充填材を構成するマトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂、ポリエーテルサルホン等が挙げられ、なかでもエポキシ樹脂を用いることが望ましい。また上記充填材は、ヒートサイクル特性の改善のために、上記マトリックス樹脂中に分散材を混合させることが望ましく、かかる分散材としては、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂等の有機フィラー、シリカやアルミナ等の無機フィラー、ガラスファイバーやジルコニア等の無機ファイバーを用いることができる。

【0016】ここで、上記分散材は、その平均粒径を0.1~10μmとすることが望ましい。この理由は、上記平均粒径が0.1μmよりも小さいと、硬化時における膨張、収縮の分散材による緩和効果が得られにくく、一方、平均粒径が10μmよりも大きいと、分散材が前記針状合金層の針状形状よりも大きくなり充填材の針状合金層への追従を阻害するおそれがあるからである。特に、充填材を、スルーホール内の充填材料として用いる一方でさらに基板表裏に形成する絶縁層として用い、この絶縁層上に導体を形成する場合、あるいはスルーホール内の充填材料としてのみ用い、その充填材の上に導体を形成する場合などにおいて、上記分散材の粒径範囲は有効である。即ち、前記充填材と導体との密着性を改善するために、その充填材表面には、充填材表面の分散材を酸化剤等を用いて溶解除去することにより凹凸面（粗化面）が形成される。この粗化面は、凹凸の形状や粗度が分散材の大きさに依存し、十分なアンカー効果を得るためには1~20μmの粗度が必要である。ところが、分散材の粒径が0.1μmよりも小さいと粗度が1μmよりも小さくなり、分散材の粒径が10μmよりも大きいと粗度が20μmよりも大きくなる。それ故に、分散材の粒径を0.1~10μmとすることは、特に上記充填材の構成に有効である。

【0017】なお、有機フィラーまたは無機フィラーというフィラーとは、最長長/最短長のアスペクト比が1~1.2である分散材をいう。また、無機ファイバーというファイバーとは、最長長/最短長のアスペクト比が1.2よりも大きい分散材をいう。

【0018】

【実施例】

(実施例1)

(1) ガラスエポキシ銅張積層板 (FR-4) に、ドリル孔明け加工によりスルーホール形成用の貫通孔を形成した。次いで、その基板1を活性化し、無電解銅めっきと電解銅めっきを施し、スルーホール3を形成した。

(2) 次に、前記(1)でスルーホール3を形成した基板1を酸性脱脂し、ソフトエッチングし、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、活性化を行った後、下記表に示す組成の無電解めっき浴にてめっきを施し、銅パターンとスルーホール3内壁にCu-Ni-P合金の厚さ2.5 μ mの凹凸層(粗化層)4を形成した。

【0019】

無電解めっき浴 (Cu-Ni-P)	
硫酸銅	: 0.050mol/l
硫酸ニッケル	: 0.0039mol/l
クエン酸	: 0.078mol/l
次亜リン酸ナトリウム	: 0.33mol/l
ホウ酸	: 0.50mol/l
界面活性剤	: 0.1g/l
pH	: 9.0

【0020】特に、本実施例では、Cu-Ni-P合金の前記粗化層4を形成するためのめっき浴は、荏原ユーザイト株式会社製、商品名「インタープレートプロセス」を使用した。その処理条件は、70℃、10分とした。

(3) 次に、前記(2)の処理をし終えた基板を水洗(および必要に応じて乾燥)した後、さらにホウふっ化スズ-チオ尿素液(あるいは塩化スズ-チオ尿素液)からなる無電解スズめっき浴に50℃で1分間浸漬して、Cu-Ni-P合金の粗化層4表面に厚さ0.3 μ mのスズめっき層を置換形成した。なお、この無電解スズめっきは置換反応であるため、Cu-Ni-Pの表面がスズめっきで一旦置換されると、めっき反応がそれ以上進行せず、非常に薄いスズめっき層を形成することができる。しかも、置換反応であるため、Cu-Ni-P層とスズめっき層との密着性

【0021】

置換めっき (スズ)

ホウふっ化スズ:	0.1 mol/l
チオ尿素:	1.0 mol/l
温度:	50℃
pH:	1.2

(4) そして、上述したような処理を施したスルーホール3内に充填材5を充填した。なお、充填材5の組成は以下に示すとおりであり、充填はスキージ印刷方法に従って行った。

- ・ E807 (油化シェル製) : 60 重量部
- ・ HN-2200 (日立化成製) : 40 重量部
- ・ 2E4MZ-CN (四国化成製、硬化剤) : 0.5wt%
- ・ SiO₂ 粉末 (龍森製) : 150wt%

(5) 充填材5を充填した後、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で硬化処理した(図1参照)。

20 【0022】(実施例2)

(1) 実施例1と同様にして、スルーホール3を形成した基板1を脱脂し、水洗し、酸処理をしてから黒化浴に6分間浸漬し、黒化処理を施した。なお、黒化浴は、NaOH(10g/l)、NaClO₂(40g/l)、Na₃PO₄(6g/l)の混合液を用いた。

(2) 次に、前記(1)の処理を施した基板1を水洗し、還元浴に1分間浸漬し、還元処理を施した。なお、還元浴は、NaOH(10g/l)、NaBH₄の混合液を用いた。

(3) さらに、前記(1)(2)の処理をし終えた基板1の水洗を繰り返すことにより、粗度が1.5 μ m~3 μ mの範囲にある粗面(凹凸層)4をスルーホール3内壁に形成した。

(4) そして、上述したような処理を施したスルーホール3内に充填材5を充填した。なお、充填材5の組成は以下に示すとおりであり、充填はロールコーターを用いて行った。

- ・ A-BPE-4 (新中村化学製) : 80重量部
- ・ E807 (油化シェル製) : 20重量部
- ・ 2P4MHZ (四国化成製、硬化剤) : 5 重量部
- ・ DETX (日本化薬製、硬化剤) : 5 重量部
- ・ I-907 (チバガイギー製、硬化剤) : 5 重量部
- ・ SiO₂ 粉末 (不二見研磨剤工業製) : 100wt%
- ・ S-65 (サンノブコ製、消泡剤) : 0.5wt%

(5) 充填材5を充填した後、紫外線1000mj/cm²で露光し、基板表面から突出している部分をバフ研磨で研削し、さらに、100℃で1時間、150℃で5時間の熱硬化を行った。

【0023】(実施例3)

(1) 実施例1と同様にして、スルーホール3の形成と凹凸層(粗化面)4の形成を行った。この時の凹凸層4の

厚さは $1.0\mu\text{m}$ であった。

(2)次に、スルーホール3内に充填材5を充填した。なお、充填材5の組成は以下に示すとおりである。

- ・ 828A (油化シェル製) : 100重量部
- ・ ベンゾフェノン (関東化学製、開始剤) : 5重量部
- ・ ミヒラーケトン (関東化学製、開始剤) : 0.5重量部
- ・ ガラスファイバー : 100wt%
- ・ F-45 (サンノプロ製; 脱泡剤) : 1重量部

(3)充填材5を充填した後、紫外線 $1000\text{mj}/\text{cm}^2$ で仮露光し、基板表面から突出している部分をバフ研磨で研削し、さらに、紫外線 $6000\text{mj}/\text{cm}^2$ で露光して本硬化した。

【0024】(比較例1)実施例1と同様にしてスルーホール3を形成し、凹凸層(粗化面)4を形成することなく、このスルーホール3内に、実施例1と同組成の充填材5を充填した(図2参照)。

【0025】(比較例2)実施例1と同様にして、スルーホール3の形成と凹凸層(粗化面)4の形成を行った。この時の、凹凸層4の厚さは $0.2\mu\text{m}$ であった。そして、実施例1と同組成の充填材5をスルーホール3内に充填した。

【0026】(比較例3)実施例1と同様にして、スル*

*一ホール3の形成と凹凸層(粗化面)4の形成を行った。この時の、凹凸層4の厚さは $10\mu\text{m}$ であった。そして、実施例1と同組成の充填材5をスルーホール3内に充填した。

【0027】このようにして得られたスルーホール内に充填材を充填した基板に関し、冷熱サイクル特性($-65^\circ\text{C}\leftrightarrow 125^\circ\text{C}$ の冷熱衝撃試験でのクラック発生サイクル数で示す)およびスルーホール内の断面観察による液しみ込みの有無(めっき腐食または導体めっき/充填材界面の隙間発生)を調べた。

【0028】その結果を表1に示す。この表に示す結果から明かなように、この発明にかかるスルーホールの構成によれば、スルーホール内壁の導体と充填材との密着性が向上する。それ故に、冷熱サイクル特性に優れ、硬化時の膨張、収縮によるクラックの発生を抑止することができる。しかも、硬化収縮時に、スルーホール内壁の導体と充填材との界面に隙間が発生しないので、めっき処理液等のしみ込みを抑止することができることを確認した。

【0029】

【表1】

		凹凸層の種類と 厚さ又は粗度	*2 冷熱衝撃試験	*3 液しみ込み
実施例	1	Cu-Ni-P($1\mu\text{m}$)	1000cyc 以上	なし
	2	CuO($2\mu\text{m}^{-1}$)	1000cyc 以上	なし
	3	Cu-Ni-P($1\mu\text{m}$)	1000cyc 以上	なし
比較例	1	—	500cyc	有り
	2	Cu-Ni-P($0.2\mu\text{m}$)	700cyc	有り
	3	Cu-Ni-P($10\mu\text{m}$)	800cyc	なし

*1; 粗度を示す。

*2; $-65^\circ\text{C}\leftrightarrow 125^\circ\text{C}$ の冷熱衝撃試験でのクラック発生サイクル数

*3; スルーホール内の断面観察による液しみ込みの有無

(めっき腐食または導体めっき/充填材界面の隙間発生)

【0030】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、スルーホール内壁と充填材との密着性に優れ、クラックの発生やめっき処理液等のしみ込みを抑止できる信頼性に優れたプリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

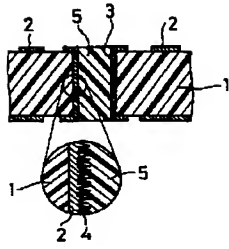
【図1】この発明のプリント配線板におけるスルーホールの構成を示す部分断面図である。

【図2】従来のプリント配線板におけるスルーホールの構成を示す部分断面図である。

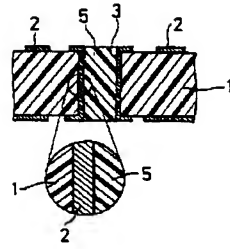
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 導体
- 3 スルーホール
- 4 凹凸層(粗化層)
- 5 充填材

【図1】



【図2】



【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 2 区分
 【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）9 月 1 7 日

【公開番号】特開平 9－1 8 1 4 1 5
 【公開日】平成 9 年（1 9 9 7）7 月 1 1 日
 【年通号数】公開特許公報 9－1 8 1 5
 【出願番号】特願平 8－2 6 2 8 1 0
 【国際特許分類第 6 版】

H05K 1/11
 3/28
 3/38

【F I】

H05K 1/11 H
 3/28 B
 3/38 C

【手続補正書】
 【提出日】平成 1 0 年 1 0 月 8 日
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルーホールを有し、該スルーホール内を充填材によって密封状態に閉塞処理してなるプリント配線板において、該スルーホール内壁の導体表面に凹凸層が形成されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 2】 前記凹凸層は銅－ニッケル－リンからなる針状合金層である、請求項 1 に記載のプリント配線板。

【請求項 3】 前記凹凸層は酸化銅層である、請求項 1 に記載のプリント配線板。

【請求項 4】 前記充填材は、エポキシ樹脂と有機フィ

ラーの混合物、エポキシ樹脂と無機フィラーの混合物、およびエポキシ樹脂と無機ファイバーの混合物のなかから選ばれるいずれか 1 つである、請求項 1 に記載のプリント配線板。

【請求項 5】 前記スルーホール上に、絶縁層を設けて導体を多層化してなる、請求項 1 に記載のプリント配線板。

【手続補正 2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0 0 1 0
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0 0 1 0】なお、上記凹凸層は、スルーホール内壁以外の導体表面にも形成されるので、絶縁層を設けて導体を多層化する場合や、ソルダーレジストを形成してはんだを供給する場合には、下層の導体と絶縁層やソルダーレジストとの密着性も向上する。